

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **2004-043851**(43)Date of publication of application : **12.02.2004**

(51)Int.Cl.

C23C 14/08
C01G 15/00
C03C 17/245
C23C 14/34
G02B 1/10
H01L 31/04(21)Application number : **2002-200534**(71)Applicant : **SUMITOMO METAL MINING CO LTD**(22)Date of filing : **09.07.2002**(72)Inventor : **ABE TAKAYUKI****(54) OXIDE TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM AND ITS MANUFACTURING METHOD**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an oxide transparent conductive film excellent in permeability not only in the visual radiation range, but also in infrared radiation range and having low resistant value.

SOLUTION: Indium oxide is contained as the essential component, and the indium in the indium oxide is substituted into tungsten with the ratio of 0.019-0.034 tungsten/indium in the rate of atom numbers, and the indium oxide is single crystal. In the other way, film-formation is formed by sputtering, and crystallized indium oxide is contained as essential component and in the oxide transparent conductive film containing the tungsten, substantially the whole tungsten is substituted to the indium in the indium oxide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-43851

(P2004-43851A)

(43) 公開日 平成16年2月12日(2004.2.12)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C23C 14/08	C23C 14/08	D 2K009
C01G 15/00	C01G 15/00	B 4G059
C03C 17/245	C03C 17/245	A 4K029
C23C 14/34	C23C 14/34	5F051
G02B 1/10	H01L 31/04	M
審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 13 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2002-200534 (P2002-200534)	(71) 出願人	000183303
(22) 出願日	平成14年7月9日 (2002.7.9)		住友金属鉱山株式会社
			東京都港区新橋5丁目11番3号
		(74) 代理人	100084087
			弁理士 鴨田 朝雄
		(74) 代理人	100108877
			弁理士 鴨田 哲彰
		(72) 発明者	阿部 能之
			千葉県市川市中国分3-18-5 住友金
			属鉱山株式会社中央研究所内
		Fターム(参考)	2K009 CC03 DD04 EE03
			4G059 AA08 AC04 AC18 AC20 EA03
			EA07 EB04
			4K029 AA09 AA24 BA45 BC00 BC09
			BD00 CA05 DC05 DC39
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化物透明導電膜及びその製法

(57) 【要約】

【課題】 可視光領域だけでなく赤外線領域においても透過性に優れ、しかも低抵抗値を有する酸化物透明導電膜を提供する。

【解決手段】 酸化インジウムを主成分とし、タングステン／インジウムの原子数比で0.019～0.034の割合で、酸化インジウムのインジウムがタングステンに置換され、かつ酸化インジウムは結晶質である。あるいは、スパッタリングによる成膜で形成され、結晶質の酸化インジウムを主成分とし、タングステンを含む酸化物透明導電膜において、実質的に全てのタングステンが酸化インジウムのインジウムに対し置換されている。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結晶質の酸化インジウムを主成分とし、タングステンを含む酸化物透明導電膜において、タングステン／インジウムの原子数比で0.019～0.034の割合で、酸化インジウムのインジウムがタングステんに置換されていることを特徴とする酸化物透明導電膜。

【請求項 2】

ホール効果測定によるキャリア電子密度が $5.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下で、キャリア電子の移動度が $50 \text{ cm}^2 / \text{Vs} \cdot \text{sec}$ 以上であることを特徴とする請求項1記載の酸化物透明導電膜

【請求項 3】

比抵抗が $4.6 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 以下であることを特徴とする請求項1～2のいずれかに記載の酸化物透明導電膜。

【請求項 4】

スパッタリング法で作製されたことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の酸化物透明導電膜。

【請求項 5】

結晶質の酸化インジウムを主成分とし、タングステン及びスズを含む酸化物透明導電膜において、タングステン／インジウムの原子数比で0.019～0.034の割合で酸化インジウムのインジウムがタングステんに置換され、且つスズ／インジウム原子比で0.012以下の割合で酸化インジウムのインジウムがスズに置換されていることを特徴とする酸化物透明導電膜。

【請求項 6】

ホール効果測定によるキャリア電子密度が $5.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下で、キャリア電子の移動度が $50 \text{ cm}^2 / \text{Vs} \cdot \text{sec}$ 以上であることを特徴とする請求項5記載の酸化物透明導電膜

【請求項 7】

比抵抗が $4.6 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 以下であることを特徴とする請求項5～6のいずれかに記載の酸化物透明導電膜。

【請求項 8】

スパッタリング法で作製されたことを特徴とする請求項5～7のいずれかに記載の酸化物透明導電膜。

【請求項 9】

請求項1～8のいずれかに記載の酸化物透明導電膜を受光部側の電極に用いた太陽電池。

【請求項 10】

酸素の割合が0.3～3体積％であるアルゴンと酸素の混合ガスをスパッタガスに用い、スパッタガスの圧力が0.2～1.0 Paで、基板温度が200℃以上で、スパッタリングにより基板に成膜を行うことを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の酸化物透明導電膜を作製する方法。

【請求項 11】

スパッタリングによる成膜で形成され、結晶質の酸化インジウムを主成分とし、タングステンを含む酸化物透明導電膜において、実質的に全てのタングステンが酸化インジウムのインジウムに対し置換されていることを特徴とする酸化物透明導電膜。

【請求項 12】

スパッタリングによる成膜で形成され、結晶質の酸化インジウムを主成分とし、タングステン及びスズを含む酸化物透明導電膜において、実質的に全てのタングステン及びスズが酸化インジウムのインジウムに対し置換されていることを特徴とする酸化物透明導電膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、太陽電池の電極などに用いられる低抵抗で、透過率の高い酸化物透明導電膜に

10

20

30

40

50

関する。

【0002】

【従来の技術】

酸化物透明導電膜は、高い導電性と可視光領域での高い透過率とを有する。このため、酸化物透明導電膜は太陽電池、液晶表示素子、その他各種受光素子等の電極として利用されているばかりでなく、近赤外域の波長での反射吸収特性を生かして自動車窓ガラスや建築物の窓ガラス等に用いる熱線反射膜や、各種の帯電防止膜、冷凍ショーケースなどの防曇用の透明発熱体としても利用されている。

【0003】

酸化物透明導電膜には、アンチモンやフッ素がドーピングされた酸化錫 (SnO_2) 膜や、アルミニウムやガリウムがドーピングされた酸化亜鉛 (ZnO) 膜や、錫がドーピングされた酸化インジウム (In_2O_3) 膜などが広範に利用されている。特に、錫がドーピングされた酸化インジウム膜、すなわち $\text{In}_2\text{O}_3-\text{Sn}$ 系膜はITO (Indium tin oxide) 膜と称され、低抵抗の膜が容易に得られることから良く用いられている。

【0004】

酸化インジウム (In_2O_3) 膜に関し、タングステン添加酸化インジウム膜は、従来から知られている。例えば特公昭50-19125号公報には電子ビーム蒸着法で350℃の加熱ガラス基板上にタングステン添加酸化インジウム膜を製造する技術が記されている。しかし、この公報に記載のタングステン添加酸化インジウム膜は、酸化インジウム膜の低抵抗化を狙ったものである。この公報には、可視光領域の透過率が良好なことから、赤外領域での透過率の低下がみられたことが記載されており、ここで得られた酸化物透明導電膜は、従来のITO膜の光学特性と同等であり、赤外領域の透過率向上は図られていない。したがって、上記公報に記載のタングステン添加酸化インジウム膜の場合では、タングステンを酸化インジウムに添加することによって酸化インジウム膜の低抵抗化をねらっただけであり、必ずしも同時に赤外線領域に透過率の高い低抵抗透明導電材料は実現しないことを示している。

【0005】

また、上記公報の記載によれば、蒸着法のターゲット中のタングステン量は規制されているが、酸化物透明導電膜中のタングステン含有量については規制されていない。ターゲット (酸化インジウムと酸化タングステンの混合体) のタングステン/インジウム原子比は0.019となっているが、一般に、蒸着による酸化物透明導電膜と成膜用ターゲット間の組成ずれは大きいので、酸化物透明導電膜の組成は推測できない。

【0006】

酸化物透明導電膜の製造方法としてはスパッタリング法や蒸着法、透明導電層形成用塗液を塗布する方法が良く用いられている。特に、スパッタリング法は、蒸気圧の低い材料を用いて被成膜物質すなわち基板の上に膜を形成する場合や、精密な膜厚制御が必要とされる際に有効な手法であり、操作が非常に簡便であることから広範に利用されている。

【0007】

スパッタリング法は一般に、約10Pa以下のアルゴンガス圧のもとで、基板を陽極とし、ターゲットを陰極としてこれらの間にグロー放電を起こしてアルゴンプラズマを発生させ、プラズマ中のアルゴン陽イオンを陰極のターゲットに衝突させ、これによってターゲット成分の粒子をはじき飛ばし、該粒子を基板上に堆積させて成膜するというものである。

【0008】

スパッタリング法は、アルゴンプラズマの発生方法で分類され、高周波プラズマを用いるものは高周波スパッタリング法、直流プラズマを用いるものは直流スパッタリング法という。また、ターゲットの裏側にマグネットを配置してアルゴンプラズマをターゲット直上に集中させ、低ガス圧でもアルゴンイオンの衝突効率を上げて成膜する方法をマグネトロンスパッタ法という。通常、上記の酸化物透明導電膜の製造法には直流マグネトロンスパ

ッタ法が採用されている。

【0009】

酸化物透明導電膜の用途の1つである太陽電池は、p型とn型の半導体を積層したものであり、半導体の種類によって大別される。もっとも多く使用されている太陽電池は、安全で資源量の豊富なシリコンを用いたものである。シリコンを用いた太陽電池の中には、単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコンの3種類がある。また、化合物薄膜太陽電池とよばれるCuInSe₂、GaAs、CdTeなどの化合物半導体を用いた太陽電池も開発が行われている。何れのタイプの太陽電池でも、光が当たる表側の電極には透明導電膜が不可欠であり、ITO膜やアルミニウムやガリウムがドーピングされた酸化亜鉛(ZnO)膜が利用されてきた。上記透明導電膜に要求される特性には、低抵抗であることと太陽光の透過率が高いことである。 10

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

これまで使用されてきたITO膜やアルミニウムやガリウムがドーピングされた酸化亜鉛(ZnO)膜は、低抵抗で可視光領域での透過率が高いものの、赤外領域での透過率が低く、赤外太陽光エネルギーを充分利用することができない。

【0011】

透明導電膜による赤外線の透過率がキャリア電子密度が大きいほど低くなることから、ITO膜やアルミニウムやガリウムがドーピングされた酸化亜鉛(ZnO)膜で赤外領域での透過率が低いのは、キャリア電子密度が高いためと考えられる。すなわち、一般に物質に光が入射すると、物質内で一部は散乱され、一部は吸収され、その残りが透過される。例えば、In₂O₃系やZnO系の透明導電材料はn型半導体であり、キャリア電子が存在してその移動が電気伝導に寄与する。このような透明導電膜中のキャリア電子は赤外線を散乱させたり吸収したりする。膜中のキャリア電子密度が多くなると赤外線の散乱と吸収は多くなる。つまり、キャリア電子密度が多くなると赤外線の透過を低下させる。従来用いられていた低抵抗のITO膜やアルミニウムやガリウムがドーピングされた酸化亜鉛(ZnO)膜は、キャリア電子密度が $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以上であるため、1000 nm以上の赤外線は膜に吸収されたり反射されたりして膜をほとんど透過できない。 20

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明の酸化物透明導電膜は、第1の特徴によれば、結晶質の酸化インジウムを主成分とし、タングステンを含み、タングステン/インジウムの原子数比で0.019~0.034の割合で、酸化インジウムのインジウムがタングステんに置換されている。 30

【0013】

本発明の他の態様による酸化物透明導電膜は、スパッタリングによる成膜で形成され、結晶質の酸化インジウムを主成分とし、タングステンを含む酸化物透明導電膜において、実質的に全てのタングステンが酸化インジウムのインジウムに対し置換されている。

【0014】

本発明の酸化物透明導電膜は、第2の特徴によれば、結晶質の酸化インジウムを主成分とし、タングステン及びスズを含み、タングステン/インジウムの原子数比で0.019~0.034の割合で酸化インジウムのインジウムがタングステんに置換有され、且つスズ/インジウム原子比で0.012以下の割合で酸化インジウムのインジウムがスズに置換されている。 40

【0015】

本発明の他の態様による酸化物透明導電膜は、スパッタリングによる成膜で形成され、結晶質の酸化インジウムを主成分とし、タングステン及びスズを含む酸化物透明導電膜において、実質的に全てのタングステン及びスズが酸化インジウムのインジウムに対し置換されている。

【0016】

当該酸化物透明導電膜は、ホール効果測定によるキャリア電子密度が $5.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 50

m^{-3} 以下で、キャリア電子の移動度が $50 \text{ cm}^2 / \text{V s e c}$ 以上であることが好ましい。また、比抵抗が $4.6 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 以下であることが好ましい。さらに、スパッタリング法で作製されることが好ましい。

【0017】

当該酸化物透明導電膜は、太陽電池受光部側の電極、すなわち電極膜に好適である。

【0018】

当該酸化物透明導電膜は、アルゴンと酸素の混合ガスを用い、混合ガス中の酸素の割合が 0.3～3 体積%であり、スパッタガス圧力が 0.2～1.0 Pa で、基板温度が 200℃以上で、スパッタリングにより基板に成膜できる。

【0019】

10

【発明の実施の形態】

本発明では、上記課題を克服することを目的に、可視光領域だけでなく赤外線領域においても透過性に優れ、しかも低抵抗値を有する酸化物透明導電膜を提供する。

【0020】

特に、本発明の酸化物透明導電膜を太陽電池の電極膜に用いることによって、従来では不可能であった赤外線領域の太陽光エネルギーの高効率利用を可能にする。

【0021】

上記の目的を達成するために、本発明に係る酸化物透明導電膜は、次のような構成となっている。

【0022】

20

すなわち、本発明の1態様による酸化物透明導電膜は、酸化インジウムを主成分とし、タングステン／インジウムの原子数比で 0.019～0.034 の割合で酸化インジウムのインジウムがタングステんに置換され、かつ酸化インジウムは結晶質である。

【0023】

本発明の他の態様による酸化物透明導電膜は、スパッタリングによる成膜で形成され、結晶質の酸化インジウムを主成分とし、タングステンを含む酸化物透明導電膜において、実質的に全てのタングステンが酸化インジウムのインジウムに対し置換されている。

【0024】

さらに、本発明の他の態様による酸化物透明導電膜は、酸化インジウムを主成分とし、タングステン／インジウムの原子数比で 0.019～0.034 の割合で酸化インジウムのインジウムがタングステんに置換され、且つスズ／インジウム原子比で 0.012 以下の割合で酸化インジウムのインジウムがスズに置換して含有され、酸化インジウムは結晶質である。

30

【0025】

さらに、本発明の他の態様による酸化物透明導電膜は、スパッタリングによる成膜で形成され、結晶質の酸化インジウムを主成分とし、タングステン及びスズを含む酸化物透明導電膜において、実質的に全てのタングステン及びスズが酸化インジウムのインジウムに対し置換されている。

【0026】

当該酸化物透明導電膜の属性は、ホール効果測定によるキャリア電子濃度が $5.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下で、キャリア電子の移動度が $50 \text{ cm}^2 / \text{V s e c}$ 以上であり、比抵抗が $4.6 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 以下で、太陽電池受光部側の電極に好適である。

40

【0027】

当該酸化物透明導電膜は、アルゴンと酸素の混合ガスをスパッタガスに用い、混合ガス中の酸素の割合が 0.3～3 体積%であり、スパッタガスの圧力が 0.2～1.0 Pa で、基板温度が 200℃以上で、スパッタリングを行って、作製できる。以下に詳述する。

【0028】

タングステン及びスズの添加

上記ターゲット中のタングステン含有量を変えることにより、膜中のタングステン含有量を変化させることができる。このとき、作製される酸化物透明導電膜の構造や結晶性は、

50

膜中のタングステン含有量、基板加熱温度、不活性ガス雰囲気中の酸素分圧、成膜速度等の成膜条件に依存する。

【0029】

スパッタリング成膜

本発明に係る酸化物透明導電膜は、スパッタリング法により成膜するのが好ましい。すなわち、原料であるスパッタリングターゲットとしてタングステンを含む酸化インジウム焼結体ターゲットを用い、スパッタリング装置内に基板と前記複合ターゲットとを配置し、酸素ガスを含むアルゴン不活性ガス雰囲気中で、前記基板を所定の温度に加熱した状態とし、この基板と前記ターゲットとの間に電界を印加してターゲット基板間にプラズマを発生させることによって、基板上にタングステンを酸化インジウムのインジウムを置換した状態 10

【0030】

また、タングステンとスズを含む酸化インジウム焼結体ターゲットを用いた上記と同様のスパッタリング法によって、酸化インジウムを主成分としてタングステンとスズを酸化インジウムのインジウムを置換した状態で含有する結晶質の酸化物透明導電膜を得ることができる。

【0031】

スパッタリング法により成膜された透明導電膜は、蒸着法と比べて格段に密着力に優れた実用的な透明導電膜が得られる。これは、スパッタリング法で得られる膜は、基板に入射するスパッタ粒子のエネルギーが大きいいため基板上で安定した緻密な膜が得られ、密着性 20

【0032】

赤外線領域に透過率が高く低抵抗の透明導電膜を得るためには、成膜条件を規制する必要がある、特に、スパッタリング成膜中の成膜ガス中酸素量やガス圧、基板温度を最適にすることが必要不可欠である。

【0033】

スパッタリング成膜中の成膜ガス中酸素量はアルゴンガス量に対して0.3～3%であることが好ましい。成膜ガス中酸素量が0.3%未満であると赤外光領域の透過率の低い膜しか得られない。すなわち、成膜ガス中の酸素量は、0.3%未満であると、酸化インジウムの酸素欠損によるキャリア電子密度が増大して、赤外領域の透過率が低くなる。酸素 30

【0034】

また、成膜ガス圧は0.2～1.0Paであることが好ましい。酸化物のターゲットをスパッタリングすると、負の電荷を持つ酸素イオンがターゲットから発生する。該酸素イオンは、ターゲットと基板の間の電圧で基板方向に加速される。0.2Paより低いと、酸素イオンのアルゴンガスとの衝突が少ないために、高いエネルギー状態のまま基板に入射し、基板上の膜を再スパッタリングする。この結果、緻密な膜が得られない。1.0Paより高いガス圧であると、成膜のために必要なスパッタ粒子が基板に到達する前に成膜ガ 40

【0035】

本発明の結晶性の酸化物透明導電膜を作製するには、基板温度を200℃以上に加熱するのが好ましい。これにより、タングステンやスズを酸化インジウムに固溶させた結晶性のよい膜が得られる。基板温度が200℃未満では、タングステンやスズがドーブされた結晶性のよい膜が得られず、移動度の低い膜しか得られない。

【0036】

酸化物透明導電膜の組成、構造、電気特性、光学特性

上記のスパッタリング法により形成された種々の組成の酸化物透明導電膜の場合、酸化イ 50

ンジウムを主成分としタングステンをタングステン／インジウム原子比で0.019～0.034の割合で酸化インジウムのインジウムを置換した状態で含有する酸化物透明導電膜、或いは、酸化インジウムを主成分とし、タングステン及びスズを酸化インジウムのインジウムを置換した状態で含有し、タングステン／インジウム原子比が0.019～0.034の割合で、スズ／インジウム原子比が0.012以下の割合である結晶性の酸化物透明導電膜を作製すると、キャリア電子濃度が $5.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下と従来のITO膜より低く、キャリア電子の移動度が $50 \sim 73 \text{ cm}^2 / \text{V s e c}$ と高く、かつ比抵抗が $1.9 \sim 4.6 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 以下の低電気抵抗率を有する。

【0037】

従来用いられていた低抵抗のITO膜やアルミニウムやガリウムがドーピングされた酸化亜鉛(ZnO)膜におけるキャリア電子密度が $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以上であるのに対して、本発明の上記の酸化物透明導電膜は、キャリア電子密度が $5.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下と低いので、赤外線の透過が良い。

【0038】

また、一般に物質の比抵抗 ρ は、キャリア電子密度 n とキャリア電子の移動度 μ の積に依存する($1/\rho = en\mu$ 、 e :電荷素量)。本発明の材料は、キャリア電子密度が従来材料より低いが、キャリア電子の移動度が $50 \text{ cm}^2 / \text{V s e c}$ 以上と従来材料の移動度(例えばITO膜では約 $20 \sim 30 \text{ cm}^2 / \text{V s e c}$)と比べて大きいため、電気抵抗率は従来材料と同程度に低い。

【0039】

タングステン／インジウム原子比が0.019未満であると、キャリア電子密度とキャリア電子の移動度がともに低いため高抵抗の膜しか得られず、0.034を超えると、キャリア電子密度が高いため、赤外線の透過率が低い膜しか得られない。また、スズ／インジウム原子比が0.012を超えると、キャリア電子密度が高いため、赤外線領域の透過率が低い膜しか得られない。

【0040】

太陽電池用途

上記特性を有する酸化物透明導電膜は、赤外領域での透過率が極めて高く低抵抗であるため太陽電池の窓材として有用である。このような太陽電池の構成の概略を図7に示す。図7で、ガラス基板1の上に、本発明の酸化物透明導電膜を利用した電極膜2、p型アモルファスシリコン膜3、真性アモルファスシリコン膜4、n型アモルファスシリコン膜5、及びアルミニウム電極膜6を形成してある。太陽光線がガラス基板1に入射する。

【0041】

【実施例】

(実施例1～7)

所定量の In_2O_3 粉末と WO_3 粉末を様々な割合で混合し、その混合体を成形した後、加熱して焼結して、タングステンを含有する酸化インジウム焼結体を作製した。この焼結体を6インチΦ×5mm tに加工し、In系合金を用いて無酸素銅製のバックングプレートに貼り合わせてスパッタリング用ターゲットとした。

【0042】

直流マグネトロンスパッタリング装置の非磁性体ターゲット用カソードに上記スパッタリング用ターゲットを取り付け、該ターゲットの対向面に厚み1mmの石英ガラス基板を取り付けた。該ターゲットと基板との距離を50～80mmとし、チャンバ内の真空度が $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下に達した時点で、純度99.9999重量%のArガスをチャンバ内に導入してガス圧0.2～1.0Paとし、酸素を0.3～2%スパッタガス中に導入させて、直流電力300Wをターゲットー基板間に投入して、直流プラズマを発生させてスパッタリングを実施して、厚み1mmの石英ガラス基板を200～300℃に加熱して、300～400nmの膜厚の酸化物透明導電膜を形成した。

【0043】

種々のタングステン含有量の酸化インジウム焼結体ターゲットから、スパッタリング法で

タングステンを含む酸化インジウム薄膜を作製した。得られた酸化物透明導電膜の組成をICP発光分析で定量分析し、膜の結晶性をCu K α 線を利用したX線回折測定で調べた。また各酸化物透明導電膜の比抵抗、キャリア電子濃度、キャリア電子移動度をファンデルパウ法（例えば、物理工学実験2 半導体技術（上） 庄野克房著 東京大学出版会、p. 105に記載）によるホール効果測定で求め、更に基板を含めた光透過率を分光光度計で測定した。本発明の実施例1～7で使用した石英ガラス基板自体の可視光波長領域での平均光透過率は92%である。

【0044】

膜の成膜条件、膜の組成、及び比抵抗値とキャリア電子濃度、キャリア電子移動度の測定結果を表1に合わせて示した。

10

【0045】

【表1】

	基板温度 (℃)	成膜ガス中 O ₂ 量(%)	膜の W/In 原子比	比抵抗 (Ω cm)	キャリア 電子密度 (cm ⁻³)	電子移動度 (cm ² /Vsec)
実施例1	300	0.5	0.019	2.2×10^{-1}	5.5×10^{20}	53
実施例2	300	0.3	0.021	1.9×10^{-1}	5.2×10^{20}	63
実施例3	300	0.5	0.025	2.4×10^{-1}	3.9×10^{20}	68
実施例4	300	1.0	0.023	2.9×10^{-1}	2.9×10^{20}	73
実施例5	300	1.5	0.024	3.2×10^{-1}	3.1×10^{20}	63
実施例6	300	2.0	0.027	4.6×10^{-1}	2.6×10^{20}	52
実施例7	200	3.0	0.034	3.7×10^{-1}	3.1×10^{20}	53

20

【0046】

表1から明らかなように本発明のW/In原子比が0.019～0.034のタングステンを含む酸化インジウムの薄膜は、キャリア電子濃度が 6.2×10^{20} cm⁻³以下と低く、キャリア電子の移動度が32 cm²/Vsec以上と非常に高い、かつ比抵抗が 4.6×10^{-1} Ω cm以下の低電気抵抗率を有していた。実施例1～7の酸化物透明導電膜は全て結晶性の良い膜であることがX線回折測定から明らかとなった。実施例1のX線回折パターンを図1に示す。

30

【0047】

図1において、XRDのパターンのピークは、JCPDSカード（6-416）記載のピクスパイト型構造の酸化インジウム相のピークと完全に一致した。すなわち、21.5度付近のピークは（211）面からの回折による。

【0048】

30.5度付近のピークは（222）面からの回折による。

【0049】

33.1度付近のピークは（321）面からの回折による。

40

【0050】

35.5度付近のピークは（400）面からの回折による。

【0051】

41.8度付近のピークは（322）面からの回折による。

【0052】

43.8度付近のピークは（422）面からの回折による。

【0053】

45.6度付近のピークは（431）面からの回折による。

【0054】

43.8度付近のピークは（422）面からの回折による。

50

【0055】

52. 4度付近のピークは(530)面と(433)面からの回折による。

【0056】

55. 8度付近のピークは(611)面からの回折による。

【0057】

59. 0度付近のピークは(541)面からの回折による。

【0058】

従って、タングステンが固溶した酸化インジウム相の単層であることを確認できた。

【0059】

実施例2～7の酸化物導電膜も図1と同様に酸化インジウムの結晶構造に対応した強い回折ピークがみられ、結晶性の良い酸化インジウムのピクスパイト型構造の酸化物導電膜であることがわかった。また実施例1～4の膜の光透過特性を図2に示し、また実施例5～7の光透過特性を図3に示す。

【0060】

得られた酸化物透明導電膜の表面をカッターナイフで5mm間隔のクロス状に切れ目を入れ、その後、粘着テープ(ニチバン製)を透明導電膜の表面に貼り付けてから粘着テープをはがしたところ、酸化物透明導電膜は粘着テープに付かず、基板から剥がれなかった。このことから、スパッタリング法で実用的な密着力が得られることがわかった。

【0061】

(実施例8)

In_2O_3 粉末と WO_3 粉末及び SnO_2 粉末を原料として、実施例1～7と同じ条件で、WとSnを共に含む酸化インジウム焼結体を得た。この焼結体を6インチ $\Phi \times 5\text{mm}$ tに加工し、In系合金を用いて無酸素銅製のバックングプレートに貼り合わせてスパッタリング用ターゲットとした。実施例1～3と同様の方法で、酸化物透明導電膜を石英基板上に作製し、同様の手順で特性を評価した。その結果を表2に示す。

【0062】

【表2】

	基板温度 ($^{\circ}\text{C}$)	成膜ガス 中 O_2 量 (%)	膜の W/In 原子比	膜の Sn/In 原子比	比抵抗 (Ωcm)	キャリア 電子密度 (cm^{-3})	電子移動度 (cm^2/Vsec)
実施例8	200	1.5	0.024	0.012	3.4×10^{-4}	3.6×10^{20}	50

【0063】

表2から明らかなように本発明のW/In原子比が0.024の割合でタングستنを含み、スズ/インジウム原子比が0.012以下の割合でスズを含む酸化インジウムの薄膜は、キャリア電子濃度が $3.6 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 以下と低く、キャリア電子の移動度が $50 \text{cm}^2/\text{Vsec}$ と非常に高く、かつ比抵抗が $3.4 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ の低電気抵抗率を有していた。実施例8の酸化物透明導電膜は、X線回折測定から実施例1の図1と同様の回折パターンを示し、結晶性の良い酸化インジウム構造の膜であることが明らかとなった。また実施例8の膜の光透過特性を図4に示す。赤外領域での透過率が高いことがわかる。

【0064】

(比較例1～3)

従来よく用いられているスズを含む酸化インジウム(ITO)焼結体ターゲットを用いて、実施例1～7と同様の方法でITO酸化物透明導電膜を製造した。また、実施例と同様の方法で特性の評価を実施した。その結果を表3に示す。

【0065】

【表3】

	基板温度 (℃)	成膜ガス 中 O ₂ 量 (%)	膜の Sn/In 原子比	比抵抗 (Ω cm)	キャリア 電子密度 (cm ⁻³)	電子移動度 (cm ² /Vsec)
比較例 1	300	1.0	0.075	1.3×10^{-4}	2.9×10^{21}	17
比較例 2	250	1.5	0.074	1.6×10^{-4}	1.8×10^{21}	25
比較例 3	250	2.0	0.075	1.8×10^{-4}	1.1×10^{21}	32

【0066】

比較例 1～3 の酸化物透明導電膜は全て結晶性の良い膜であることが X 線回折測定から明らかとなった。表 3 から明らかなように、従来の ITO 膜では比抵抗は 2.0×10^{-4} Ω cm 以下で低いが、キャリア電子密度が 1.1×10^{21} cm⁻³ 以上と高い。また比較例 1～3 の膜の光透過特性を図 5 に示すが、キャリア電子密度が高いために 1000 nm 以上の波長の赤外領域で透過率の激しい減少がみられ、このような膜を太陽電池の透明電極に用いると、赤外領域の太陽光エネルギーを有効に利用することができない。

【0067】

(比較例 4)

同様に従来よく用いられているゲルマニウムを 3% 含む酸化亜鉛焼結体ターゲットを用いて、成膜ガスを Ar ガスのみにした以外は実施例 1～8 と同じ方法で、ゲルマニウム含有酸化インジウム酸化物透明導電膜を製造した。実施例と同様の評価を実施したところ、比抵抗は 1.9×10^{-4} Ω cm で、キャリア電子密度は 1.5×10^{21} cm⁻³ でキャリア移動度は $22 \text{ cm}^2 / \text{Vsec}$ であった。

【0068】

また酸化物導電膜の透過特性を図 6 に示すが、図から明らかなように 1000 nm 以上の波長の赤外線領域の光透過率は著しく低いことがわかる。よってこのような膜を太陽電池の光入射側の透明電極に用いると、赤外領域の太陽光エネルギーを有効に利用することができない。

【0069】

(比較例 5)

電子ビーム蒸着法によるタングステン添加の酸化インジウム膜を作製した。実施例 1 で製造した酸化インジウムにタングステンを添加した焼結体を直径 6 mm Φ × 10 mm t に加工して蒸着用焼結体タブレットを作った。このタブレットを 4×10^{-2} Pa の真空中で電子ビーム加熱して、300℃に加熱した石英ガラス基板上に約 300 nm の透明導電膜を作製した。タブレットと基板間の距離は 15 cm とした。得られた膜の組成は、W/In 原子比で比抵抗 2.1×10^{-4} Ω cm、キャリア電子密度は 5.1×10^{20} cm⁻³ でキャリア移動度は $57 \text{ cm}^2 / \text{Vsec}$ であった。分光光度計による光透過率の波長依存性を測定したところ、1000 nm 以上長波長領域での赤外線領域での透過率は比較例 1～4 と比べて良好であった。また膜の結晶性を同様の X 線回折測定で調べたところ良好であった。得られた透明導電膜の表面をカッターナイフで 5 mm 間隔のクロス状に切れ目を入れ、その後、粘着テープ（ニチバン製）を透明導電膜の表面に貼り付けてから粘着テープをはがしたところ、透明導電膜も基板から剥がれてしまった。よって電子ビーム蒸着法では実用的な密着力が得られないことがわかった。

【0070】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明に従えば、可視光領域だけでなく赤外線領域も透過性に優れ、しかも低抵抗値を有する酸化物透明導電膜を提供することができる。本発明の酸化物透明導電膜を各種の太陽電池の光入射側の透明電極に用いることによって、従来では不可能であった赤外線領域の太陽光エネルギーの高効率に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例 1 の酸化物透明導電膜の X 線回折パターンを示すグラフである。

【図 2】 実施例 1～4 の酸化物透明導電膜を石英基板上に形成したときの透過率の波長依存性を示すグラフである。

【図 3】 実施例 1～4 の酸化物透明導電膜を石英基板上に形成したときの透過率の波長依存性を示すグラフである。

【図 4】 実施例 8 の酸化物透明導電膜を石英基板上に形成したときの透過率の波長依存性を示すグラフである。

【図 5】 比較例 1～3 の酸化物透明導電膜を石英基板上に形成したときの透過率の波長依存性を示すグラフである。

【図 6】 比較例 4 の酸化物透明導電膜を石英基板上に形成したときの透過率の波長依存性を示すグラフである。

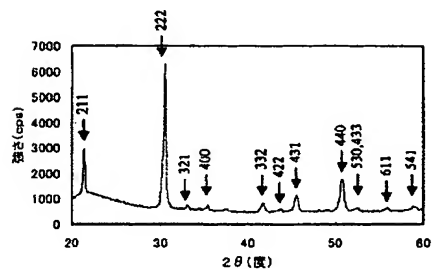
【図 7】 本発明の酸化物透明導電膜が適用される太陽電池の概略構成を示す説明図である。

10

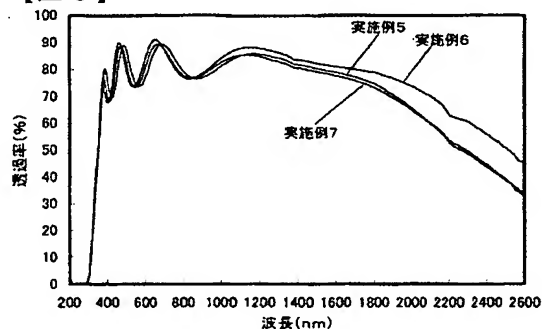
【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 酸化物透明電極膜
- 3 p型アモルファスシリコン膜
- 4 不純物を含まないアモルファスシリコン膜
- 5 n型アモルファスシリコン膜
- 6 アルミニウム電極膜

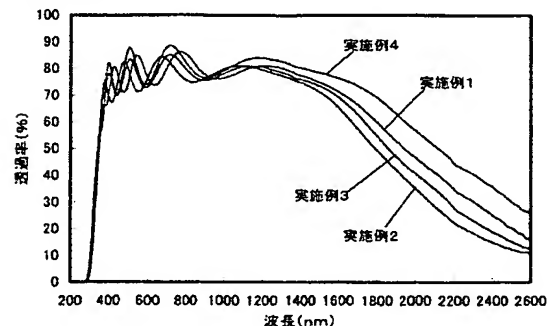
【図 1】



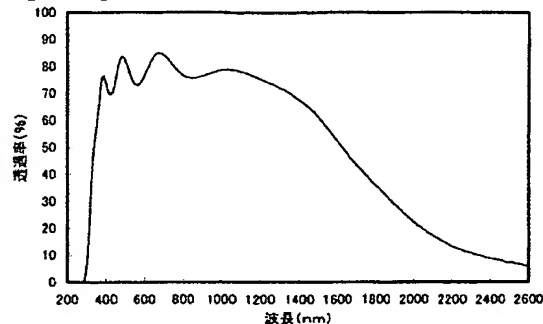
【図 3】



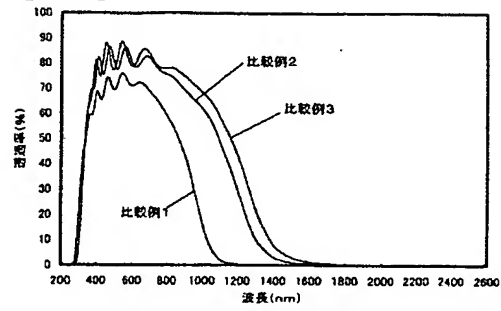
【図 2】



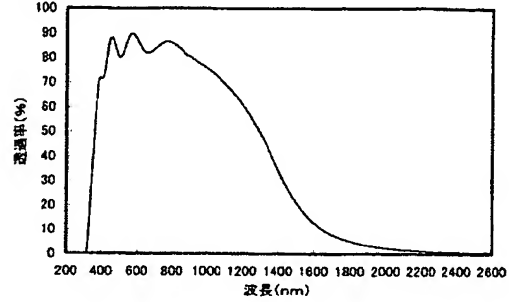
【図 4】



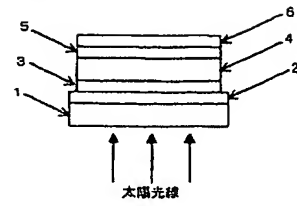
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

H 0 1 L 31/04

F I

G 0 2 B 1/10

Z

テーマコード (参考)

F ターム (参考) 5F051 AA05 BA16 CB15 FA02 FA04 FA08 FA24 FA30